

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)10月15日

C 08 L 23/00  
C 08 K 3/22  
5/00

KEC  
KEG

7167-4J  
7167-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 12 頁)

⑭ 発明の名称 難燃性樹脂組成物

⑮ 特 願 平2-27993

⑯ 出 願 平2(1990)2月7日

⑰ 発 明 者 原 重 雅 浩 東京都世田谷区玉川4-4-7  
⑰ 発 明 者 川 村 力 神奈川県横浜市鶴見区栄町通3-27-1  
⑰ 発 明 者 金 子 智 神奈川県横浜市緑区荏子田2-25-9  
⑱ 出 願 人 日本石油化学株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
⑲ 代 理 人 弁理士 秋 元 輝 雄

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3~13 $\mu$ mであり、且つ1 $\mu$ m未満の微粒粉と17 $\mu$ mを越え50 $\mu$ m以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40~200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物。

(2) 反応性化合物を0.5~20重量部添加してなる第1項記載の難燃性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はポリオレフィンに関し、更に詳しくは、高度の難燃性を有すると共に物理的特性、化学的特性などに優れた難燃性樹脂組成物に関するものである。

[従来技術]

ポリオレフィンは物理的特性、化学的特性など

に優れているので、押出成形、射出成形、回転成形などの種々の成形方法でフィルム、シート、パイプ、容器などに成形され、家庭用、工業用として広く使用されている。

しかしポリオレフィンは容易に燃えるため、これを難燃化する方法が従来から種々提案されており、最も一般的な方法はハロゲン系の難燃剤を配合添加する方法であるが、ハロゲン系難燃剤は燃焼時に有毒ガスを発生するという欠点があり、現在は有毒ガスの発生が少なく、低煙性である水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤が、無公害型の難燃剤として注目され需要が高まっている(例えば、特開昭51-132254号、同56-136832号、特開平1-234436号など)。

しかるに、従来市販されているポリオレフィンにおいては、これら無機系難燃剤の受容性が特に悪く、従って多くを添加することができないため、結果として高い難燃性を得ることができない。一方、難燃剤の添加量を増やすと機械的強

度や可撓性、加工性が低下するとともに、ケーブルなどに成形したとき、その表面に傷が付き易く、実用に供し得ないと言う欠点を有していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は上記の点に鑑み、ポリオレフィンの優れた機械的強度、可撓性、加工性、耐傷性などの特性を維持した状態で難燃性を高め、電線、ケーブル、パッキング、シール材、ホース類、フィルム、射出成形品などの用途やマスターバッチなどに広く適用可能とするものである。

〔課題を解決する手段〕

本発明の第1発明は、ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3~13 $\mu$ であり、且つ1 $\mu$ 未満の微粒粉と17 $\mu$ を越え50 $\mu$ 以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40~200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物であり、第2発明が、前記第1発明に反応性化合物を0.5~20重量部添加してなる難燃性樹脂組成物である。

-3-

は、例えば密度0.860~0.910 g/cm<sup>3</sup>、示差走査熱量測定法(DSC)による最大ピーク温度(T<sub>g</sub>)60℃以上、かつ好ましくは沸騰n-ヘキサン不溶分10重量%以上の性状を有する特定のエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体であり、少なくともチタンおよび/またはバナジウムを含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合される。

該ULDPEは、直鎖状低密度ポリエチレンとエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムとの中間の性状を示すポリエチレンを指す。直鎖状低密度ポリエチレンが示す高結晶部分とエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムが示す非晶部分とを合わせ持つ樹脂であって、前者の特徴である機械的強度、耐熱性などと、後者の特徴であるゴム状弾性、耐低温衝撃性などがバランスよく共存しており、本発明に用いるときは極めて有用である。

該 $\alpha$ -オレフィンとしてはプロピレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1、ドデセン-1などを

-5-

本発明に用いるポリオレフィンとしては超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、オレフィン系ゴム、ポリプロピレン、ポリブテンなどいずれでも良いが、難燃剤として含有する水酸化マグネシウムや他の充填剤などの受容性、相溶性などの観点から軟質ポリオレフィンであることが望ましい。

軟質ポリオレフィンとしては超低密度ポリエチレン、エチレン-ビニルエステル共重合体、エチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -カルボン酸またはその誘導体との共重合体、エチレン-プロピレンランダム共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンランダム共重合体ゴムなどのオレフィン系ゴム、プロピレン-エチレンランダム共重合体、プロピレン-ブテン-1ランダム共重合体などの $\alpha$ -オレフィン相互共重合体、およびこれらの混合物からなる群から選択されたものであるのがとりわけ好ましい。

上記超低密度ポリエチレン(ULDPE)と

-4-

挙げることができる。

該エチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸またはその誘導体との共重合体としては、エチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体、エチレン- $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸エステル共重合体、その金属塩、アミド、イミドなどが挙げられるが、好ましくは高圧ラジカル重合で製造されるエチレン50~99.5重量% $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸もしくはエステル0.5~50重量%、および他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%、からなる共重合体が好ましい。

$\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸もしくはエステルの具体的な例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸類、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸n-ブチル、アクリ

-6-

ル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、メタクリル酸ステアリル、マレイン酸モノメチルエステル、マレイン酸ジエチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどの不飽和カルボン酸エステル類を挙げることができる。この中でも特に好ましいものとして(メタ)アクリル酸アルキルエステルを挙げることができる。更に好ましくはアクリル酸エチルを挙げることができる。

金属塩としてはナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩、マグネシウム塩、亜鉛塩などが挙げられる。

該エチレンービニルエステル共重合体は、高圧ラジカル重合法で製造されるエチレンを主成分とするプロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、カブロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリル酸ビニル、ステアリン酸ビニル、トリフルオル酢酸ビニ

-7-

い。

この二つのゴムは、他のゴム状物質に比べて熱可塑性にすぐれ、熔融混練による分散が容易であり、SBR、イソブレンゴム、ニトリルゴムあるいはブタジエンゴムなどと比較すると独特の臭気を有しない点、あるいはペレット状で入手できるために、配合する際の計量や取扱いが容易であり、かつ組成物製造装置の形式についても選択の自由度が大きいことなど、操作上の利点を有することが挙げられる。

上記エチレンープロピレンージエンランダム共重合体ゴムのジエン成分については、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1、4-シクロヘキサジエンなどいずれも使用できる。

またこれらのゴム状物質のムーニー粘度は(M L<sub>1+1</sub>, 100℃) 10~100の範囲のものがよく、好ましくは(M L<sub>1+1</sub>, 100℃) 20~90である。(M L<sub>1+1</sub>, 100℃) 10以下のものを使用すると、耐衝撃性の改良効果がほとんど得られず、(M L<sub>1+1</sub>, 100℃) 100以上の物である

-8-

ルなどのビニルエステル単量体との共重合体である。これらの中でも特に好ましいものとしては、酢酸ビニルを挙げることができる。エチレン50~99.5重量%、ビニルエステル0.5~50重量%、他の共重合可能な不飽和単量体0~49.5重量%からなる共重合体が好ましい。

これらの共重合体の具体例としては、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーアクリル酸ーアクリル酸エチル共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンー酢酸ビニルーアクリル酸エチル共重合体、エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレンーメタクリル酸グリシジルーアクリル酸エチル共重合体あるいはこれらの金属塩(アイオノマー)などが挙げられる。これらの共重合体は混合して使用しても良い。

該オレフィン系ゴムとしては、エチレンープロピレンージエンランダム共重合体ゴム、エチレンープロピレンランダム共重合体ゴムが特に好まし

-8-

と、マトリックス樹脂への分散が悪い。

該プロピレン系あるいはブテン系軟質ポリオレフィン系はチーグラー系触媒を用いて製造されるプロピレンーα-オレフィンランダム共重合体、ブテンー1-α-オレフィンランダム共重合体などであり低結晶性乃至非結晶性ポリオレフィンである。

さらに本発明においては、イソブテンゴム、ブタジエンゴム、1,2-ポリブタジエンゴム、ステレンーブタジエンランダム共重合体ゴム、クロロブレンゴム、ニトリルゴム、ステレンーブタジエンーステレンブロック共重合体ゴム、ステレンーイソブレンーステレンブロック共重合体ゴムなどを添加して使用しても良い。

本発明の難燃性樹脂組成物においては、難燃剤として水酸化マグネシウムが使用される。周知のように水酸化マグネシウムは加熱されると酸化マグネシウムと水に分解し、水を放出する性質を持っているため、易燃性であるポリオレフィンを難燃化させることができる。この様な性質を持つ水

-10-

酸化マグネシウムは、第1図A1およびA2に示すようにマイクロトラック粒度分析計(米国の Leeds & northrup社により開発された機器)を用いて測定した平均粒径が3~13 $\mu$ の間、特に好ましくは5~11 $\mu$ の範囲にあり且つ1 $\mu$ 未満の微粒粉と17 $\mu$ を越え50 $\mu$ 以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%含有するように整粒されて使用される。平均粒径を3 $\mu$ 以上、特に好ましくは5 $\mu$ 以上とする理由は、水酸化マグネシウムをポリオレフィンに配合添加する際の分散性を高めるため、従来の微粒子を用いた時と同等の機械的特性、加工性を保持し、表面に大きな粒子があるため微粒子品と較べ表面付近の水酸化マグネシウムの表面積が小さくなり、耐酸性、傷付き、折り曲げ白化等が良くなる。このような従来使用の水酸化マグネシウムが持つ欠点を解決するため、平均粒径は3 $\mu$ 以上とするが、平均粒径が13 $\mu$ を越えると成形時に樹脂の流動性が低下するため、十分に長い時間を掛けて成形しないと種々の欠陥が発生し易くなる。したがって、本発明

-11-

い。

上記粒度分布を持つ水酸化マグネシウムを得る具体的方法としては、例えば天然に産出するブルース石を粉砕して得ることができる。粉砕方法、粉砕装置によっては粉砕のままでも上記粒度分布となるが、特定の粒度で篩にかけたり、あるいは特定の粒度のものを加えるなどして整粒したものであっても良い。

なお、本発明においては水酸化マグネシウムは整粒されて用いられるので、ポリオレフィンとの相溶性および分散性を向上させたり、添加量を増やすなどのために、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸などの脂肪酸、またはその金属塩、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、またはそれらの変性物、有機シラン、有機ボラン、有機チタネートなどによる表面処理は特に必要としないが、併用を妨げるものではない。

第2の発明において用いる反応性化合物とは、カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマー、エポキシ基含有モノマー、ヒ

においては所望の形状を有する成形品を安価に且つ効率良く製造できるように、水酸化マグネシウムの平均粒径は3~13 $\mu$ の範囲のものを使用する。更に、本発明に使用する水酸化マグネシウムは、17 $\mu$ を越え50 $\mu$ 以下の粗粒粉を1~25wt%含有する。しかし、50 $\mu$ を越える異常に大きい水酸化マグネシウムがあると、樹脂組成物は均質性を失って成形性が劣化するため、最大粒径は50 $\mu$ 以下に抑える必要がある。また、1~20wt%の範囲で含有する1 $\mu$ 未満の微粒粉は、これより粗い水酸化マグネシウムの間に適度に分散するため、潤滑効果とトータルの添加量を増加させる効果がある。そして上記粒度に整粒された水酸化マグネシウムは、ポリオレフィン100重量部に対して40~200重量部の割合で配合添加される。水酸化マグネシウムの添加量が40重量部未満ではポリオレフィンを難燃化する効果が小さく、200重量部を超えて添加すると粒度調整されていても樹脂組成物の機械的強度と伸びが低下し、可撓性が失われて脆くなるので好まじくな

-12-

ドロキシ基含有モノマー、アミノ基含有モノマー、多官能モノマー、アルケニル環状イミノエーテル誘導体、不飽和シラン化合物、不飽和チタネート化合物など、およびこれらの反応性化合物から選ばれた少なくとも1種の官能基を含むポリオレフィン系樹脂からなる群から選択されてなる化合物であり、ポリオレフィンおよび/または水酸化マグネシウムとグラフト反応やカップリング反応を行い、水酸化マグネシウムとポリオレフィンとの相溶性を高める働きをするものであり、単独で添加することもできるし、複合して添加することもできる。

なお、カルボン酸基、カルボン酸エステル基または酸無水基含有モノマーとしては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、アクリル酸、メタクリル酸、ブラン酸、クロトン酸、ビニル酢酸、ペンテン酸などの不飽和モノカルボン酸、あるいはこれら $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸または不飽和モノカルボン酸のエステルまたは無水物が挙げられ

-13-

-14-

る。

エポキシ基含有モノマーとしては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、フテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、フテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、フテントリカルボン酸トリグリシジルエステルおよび $\alpha$ -クロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸などのグリシジルエステル類またはビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、グリシジリオキシエチルビニルエーテル、ステレン- $p$ -グリシジリエーテルなどのグリシジリエーテル類、 $p$ -グリシジルスチレンなどが挙げられるが、特に好ましいものとしてはメタクリル酸グリシジル、アリルグリシジリエーテルを挙げることができる。

ヒドロキシ基含有モノマーとしては1-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなど挙げられる。

-15-

ここで $n$ は1、2および3であり、好ましくは2および3、より好ましくは2である。また、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R$ はそれぞれ $C_1 \sim C_{12}$ の不活性なアルキル塩および/または水素を示し、アルキル基にはそれぞれ不活性な置換基があってもよい。ここでいう不活性とはグラフト反応やその生成物の機能に悪影響を及ぼさないことを意味する。また $R$ は同一である必要はない。好ましくは、 $R^1 = R^2 = H$ 、 $R^3 = H$ 、あるいは $R^3 = CH_3$ 、 $R = H$ 、すなわち、2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-5、6-ジヒドロ4H-1、3-オキサヘジンである。これらは単独でも混合物でも良い。この中でも特に2-ビニルおよび/または2-イソプロペニル-2-オキサゾリンが好ましい。

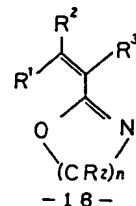
不飽和シラン化合物としてはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセチルシラン、ビニルトリクロロシランなどが挙げられる。

-17-

アミノ基含有モノマーとしては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどに代表される多官能性メタクリレートモノマー類、ジビニルベンゼン、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ビニルブチラートなどに代表される多官能性ビニルモノマー類、 $N$ 、 $N'$ - $m$ -フェニレンビスマレイミド、 $N$ 、 $N'$ -エチレンビスマレイミドに代表されるビスマレイミド類、 $p$ -キノンジオキシム類などのジオキシム類などが挙げられる。

アルケニル環状イミノエーテル誘導体とは、以下に示す構造式で表わされる化合物であり、



不飽和チタネート化合物としてはテトラインプロピルチタネート、テトラ- $n$ -ブチルチタネート、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタネート、チタンラクテートアンモニウム塩などが挙げられる。

これらの反応性化合物から選ばれた少なくとも1種の官能基を含むポリオレフィン系樹脂としては、反応性化合物によってグラフト変性したポリオレフィンか、あるいは反応性化合物と共重合可能なオレフィン系単量体との共重合体がある。

例えば $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸またはその誘導体、アルケニル環状イミノエーテル誘導体等を含むポリオレフィンとしては、ポリオレフィンに該無水マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ 不飽和カルボン酸またはその誘導体、アルケニル環状イミノエーテル誘導体をラジカル開始剤などを用いてグラフト変性したものがある。

これらの反応性化合物をグラフトするポリオレフィンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、オレフィン系ゴム、前記エチレ

-18-

ン共重合体など及びこれらの混合物がある。

反応性化合物と共重合可能な単量体も特に限定されるものではなく、エチレン、プロピレン、ブテン-1などの $\alpha$ -オレフィン類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどのオレフィン系芳香族化合物類、ブタジエン、イソブレンなどのオレフィン系ジエン類、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸もしくは誘導体、ビニルエステル類などがある。

反応性化合物は前記ポリオレフィンの全量、または一部と予めグラフト反応またはカップリング反応させて添加しても良いし、ポリオレフィンとは事前に何ら反応させることなく単独で添加することもできる。

これら反応性化合物は単体もしくは複合してポリオレフィン100重量部（または水酸化マグネシウム1~200重量部）に対して0.5~20重量部添加される。反応性化合物によってグラフト変性したポリオレフィンか、あるいは反応性化合物と共重合可能なオレフィン系単量体との共重合体の場合は、反応性化合物に換算して0.5~

-19-

上記②高級脂肪酸およびそのエステル、アミド、金属塩としては、エルカ酸、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、リノール酸、リノレン酸、ソルビタン脂肪酸、ジグリセリン脂肪酸、ペンタエリスリトール脂肪酸、ジペンタエリスリトール脂肪酸、ポリオキシエチレン脂肪酸などの高級脂肪酸；ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、1,2-オキシステアリン酸、ポリオキシエチレン(5)グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレン(20)グリセリンモノステアレート、ポリオキシエチレン(5)モノステアレートなどの高級脂肪酸エステル類；エルカ酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エチレンヒドロキシステアラミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド複合型アミドなどが挙げられる。又、高級脂肪酸の金属塩にはステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ラウリル酸亜鉛などが挙げられる。

-21-

20重量部添加するのが肝要である。0.5重量部以下では効果がなく、20重量部を超えて含有させると加工性や機械的特性の低下を招くので好ましくない。

本発明の樹脂組成物において、本発明の組成物や得られる製品の特性を損なわない範囲で傷付き白化防止剤を添加しても良い。傷付き白化防止剤としては、①鉱油、ワックス、パラフィン類、②高級脂肪酸およびそのエステル、アミドもしくは金属塩、③シリコン、④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミノ、脂肪酸アミド、アルキルフェノール若しくはアルキルナフトールアルキレンオキサイド付加物の少なくとも1種から選択される。

上記①鉱油、ワックス、パラフィン類としては、プロセスオイルなどの鉱油；マイクロワックス、ポリエチレンワックスなどのワックス類；流動パラフィン、天然パラフィンなどのパラフィン類が挙げられる。

-20-

上記③シリコンとしては、シリコンオイル、シリコンオリゴマー、シリコンゴム、シリコンレジンなどが挙げられるが、特に高級脂肪酸変性シリコンオイルが最も好ましい。

上記④多価アルコールの部分的脂肪酸エステルまたは脂肪酸アルコール、脂肪酸、脂肪酸アミノ、脂肪酸アミド、アルキルフェノール、アルキルナフトールのアルキレンオキサイド付加物としては、上記の脂肪酸、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテートなどのソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル、脂肪酸アミドなどにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどの縮合物を付加したものである。上記アルキレンオキサイドの炭素数は2~4が適当である。又アルキレンオキサイドの付加率は、エチレンオキサイドでは1~10モル位が適当である。これらは単独で、或は混合して付加させても良い。またランダムブロックであってもよい。

上記傷付き白化防止剤の中でも、オレイン酸ア

-22-

ミド、ステアリン酸アミド、高級脂肪酸アミドおよび高級脂肪酸変性シリコンオイルなどのシリコンが好ましく、特に高級脂肪酸アミドは安価であることから経済的にも有利である。

なお、本発明の難燃性樹脂組成物においては、従来周知の無機充填剤が粉粒体、平板状、針状、球状、中空状、繊維状などの形態で使用でき、具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム、クレー、珪藻土、タルク、アルミナ、珪砂、ガラス粉、酸化鉄、金属粉、三酸化アンチモン、グラファイト、炭化珪素、窒化珪素、シリカ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、カーボンブラックなどの粉粒状充填剤、雲母、ガラス板、セリサイト、パイロフィライト、アルミフレックなどの金属箔、黒鉛などの平板状もしくは鱗片状充填剤、シラスパルン、軽石などの中空状充填剤、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、ウイスキー、金属繊維、シリコンカーバイト繊維、アスベスト、ウエラストナイトなどの鉱物繊維などが使用でき

-23-

#### 〔実施例〕

以下、本発明を実施例によって詳しく述べるが、本発明の要旨を逸脱しない限り、これらの実施例に限定されるものではない。

#### （試料作成法）

表1樹脂組成の欄に示す成分配合比でドライブレンドした後、40mm押出機を用い樹脂温度200℃、滞留時間3mm、押出量15kg/hrの条件で熔融混練し、ペレタイズした。更に180℃、圧力50kg/cm<sup>2</sup>で圧縮成形し、厚さ1mmの試料を作成した。

なお、表1中、ポリオレフィンaはエチレンエチルアクリレート（日石化学株式会社製、グレードA1150）、ポリオレフィンbはエチレンビニルアセテート（日石化学株式会社製、グレードV260）、ポリオレフィンcは低密度ポリエチレン（日石化学株式会社製、グレードW2000）、ポリオレフィンdは直鎖状低密度ポリエチレン（日石化学株式会社製、グレードAM1710）であり、反応性化合物eはNポリマー（日石

-25-

る。これら充填剤の添加量は本発明の組成物100重量部に対して、100重量部程度まで添加される。上記添加量が100重量部を超えると成形品の衝撃強度などの機械的特性が低下するので好ましくない。

さらに、本発明においては上記組成物に対し、その使用目的に応じて有機フィラー、酸化防止剤、滑剤、有機あるいは無機系顔料、紫外線防止剤、分散剤、銅害防止剤、中和剤、可塑剤、核剤などを組成物の物性を阻害しない範囲で添加することもできる。

上記構成の本発明になる難燃性樹脂組成物を作るには、ポリオレフィン、水酸化マグネシウム、反応性化合物、および必要に応じて適宜の充填剤、有機フィラー、酸化防止剤などを配合しパンバリーミキサー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロールなどの通常の混練機で熔融混練して均一に分散させた後、一般的な方法で成形されたり、マスターバッチなどとして用いられる。

-24-

化学株式会社製、グレードL6100M）、反応性化合物fはオキサゾリンである。

#### （試験法）

引張強度および伸び；

厚さ1mmの試料から3号ダンベルで打ち抜いた試験片で、テンシロンを用いて引張速度200mm/minの速度で測定した。

酸素指数；

JIS K7201に準拠して行った。

傷付き点；

厚さ1mmの試料から30×150mmの試験片を作成し、R=0.5mmのサファイア針を試料面に垂直に立て、2000mm/minの速度で試料をスライドさせ、そのときの試料が傷付き白くなるときの荷重（g）を傷付き点とした。

耐酸性；

厚さ1mmの試料から3号ダンベルで打ち抜いた試験片を50℃のHCl水溶液中に10分間浸漬した後の重量減少を測定し、10%未満を○、10～20%を△、20%以上を×とした。

-26-

体積固有抵抗；

JISK6273に基づいて試験した。

(試験結果)

試験結果を表1に示す。

[発明の効果]

水酸化マグネシウムの大きい粒子の間に細かい粒子が程よく分散するため、従来の無機系難燃性樹脂組成物と同等の機械的強度や可塑性、加工性を保持し、かつ従来の無機系難燃性樹脂組成物に比べて傷付き耐酸性が向上した。これは、表面に水酸化マグネシウムの大きい粒子が突出して基材のポリオレフィンを保護するためと考えられる。

さらに本発明の難燃性樹脂組成物は電気的特性にも優れていることから、架構されて、あるいは架構されずに、電線、ケーブルなどの電気絶縁材料、外被材などの電気材料としても用いることができる。特に、腐食ガス量を規定している原子力研究所を初めとした各種発電プラント用ケーブル、化学、鉄鋼、石油などのプラント用ケーブル、耐熱電線や一般家庭配線などの高度な難燃性



表-1

		実 施 例										比 較 例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	
樹 脂 組 成	ポリオレフィン	a	85	100	85	85	85	-	-	100	85	85	100	100	100
		b	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
		c	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-
		d	15	-	15	15	15	-	-	-	15	15	-	-	-
	反応性化合物重量部	e	5	5	5	-	-	5	5	-	5	5	5	5	5
		f	-	-	-	-	3	-	-	3	-	-	-	-	-
		<3μ wt%	8	8	10	8	6	10	10	8	6	60	-	-	80
	水酸化マグネシウム重量部	3-15μ wt%	87	87	75	87	87	75	75	87	87	40	85	85	40
		15-50μ wt%	7	7	15	7	7	15	15	7	7	-	15	75	-
		合 計	100	120	100	100	100	120	120	120	80	100	120	120	120
樹 脂 特 性	MFR g/10分	0.15	0.12	0.17	0.55	0.16	0.11	0.14	0.13	0.20	0.17	0.18	0.22	0.14	
	引張強度 kgf/cm <sup>2</sup>	135	125	132	120	132	127	122	121	162	132	98	76	125	
	伸び %	600	620	610	580	590	640	600	610	650	640	510	420	650	
	酸素指数	27.5	28.5	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	28.5	24.5	27.5	28.5	28.0	28.5	
	傷つき点	600	500	600	500	600	500	500	500	700	500	400	400	400	
	耐酸性	O	O	O	Δ	O	O	O	O	O	Δ	Δ	Δ	X	
	体積固有抵抗 Ω・cm×10 <sup>-14</sup>	7	4	7	7	7	3	8	4	9	7	4	4	4	

を要求される場所で好適に使用される。

しかも、本発明に使用する整粒された水酸化マグネシウムは、天然に産出するブルース石を粉砕することによって得ることができると共に、アニオン系界面活性剤やカップリング剤などによる特別の表面処理を必要としないので、従来の合成法により製造した微粒子からなる水酸化マグネシウムと比較して低コストで入手できる利点がある。

従って、上記したように優れた難燃性と熱可塑性を備えた樹脂組成物を比較的低コストで製造できるようになったことは、時代のニーズにマッチするものであり、フィルム、シート、パイプなどの押出成形品あるいはマスターバッチなどとして利用され、繊維、電気、電子、自動車、船舶、航空機、建築、土木などの分野で、パネル、包装梱包資材、電気・電子部品、自動車部品、家具、家庭用品などとして幅広く用いることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は水酸化マグネシウムの粒度分布例を示す説明図である。

A1, A2 …本発明に用いる水酸化マグネシウム、  
B …従来使用の水酸化マグネシウム。

特許出願人 日本石油化学株式会社

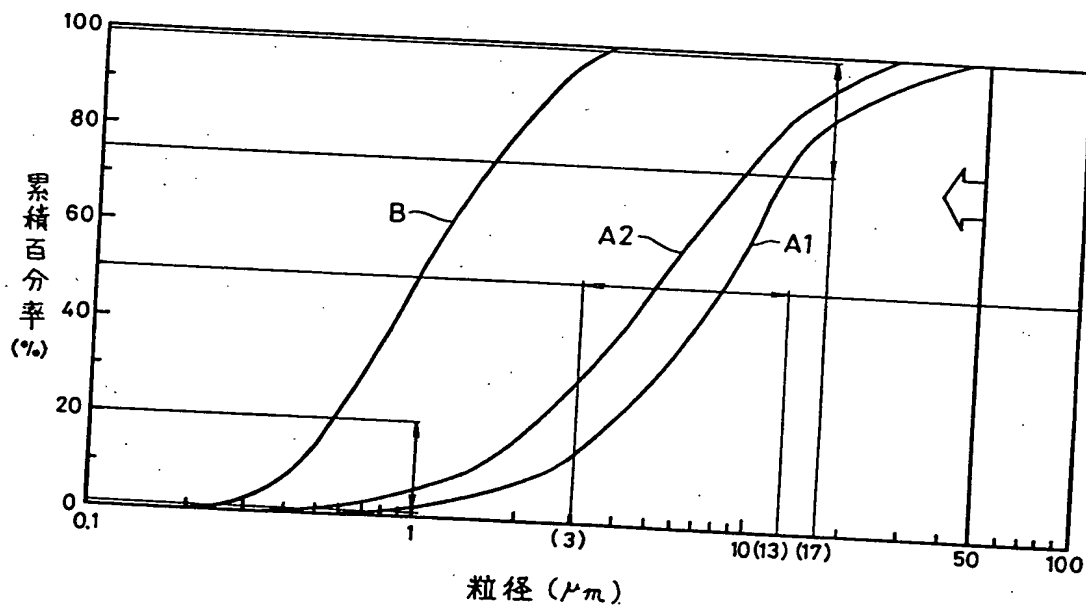
代理人 秋 元 輝 雄

同 秋 元 不 二

-29-

-30-

第 1 図



## 手続補正書

平成3年4月26

特許庁長官 殿

## 1. 事件の表示

平成2年 特許願 第27993号

## 2. 発明の名称

難燃性樹脂組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本石油化学株式会社

## 4. 代理人

住所 東京都港区南青山一丁目1番1号

〒107 電話 3475-1501

氏名 (6222) 弁理士 秋 元 輝 雄

## 5. 補正命令の日付 (自発)

(発送日) 平成 年 月 日

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

明細書の発明の詳細な説明の欄



-1-

粒径が13 $\mu$ mを超えると成形時に樹脂の流動性が低下するため、十分に長い時間を掛けて成形しないと種々の欠陥が発生し易くなる。したがって、本発明においては所望の形状を有する成形品を安価に且つ効率良く製造できるように、水酸化マグネシウムの平均粒径は3~13 $\mu$ mの範囲のものを使用する。

そして、上記平均粒径に近い1~15 $\mu$ mの中粒粉が過半数の55~98wt%を占め、1 $\mu$ m未満の微粒粉が1~20wt%、15 $\mu$ mを超え50 $\mu$ m以下の粗粒粉が1~25wt%となるように整粒して使用される。異常に粗い粒径の水酸化マグネシウムが添加されると、樹脂組成物は均質性を失って成形性が劣化するため、最大粒径は50 $\mu$ m以下に抑える必要がある。また、1 $\mu$ m未満の微粒粉を添加する狙いは、粗い水酸化マグネシウムの間に適度に分散させて充填、攪拌、成形時などにおける潤滑効果を高めると共にトータルの添加量を増加させるためである。

上記粒度に」と補正する。

(4) 同、第28頁の表-1を別紙の通り補正する。

-3-

## 7. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲の欄を別紙の通り補正する。

(2) 明細書、第3頁14行目から16行目の「1 $\mu$ m未満の微粒粉と17 $\mu$ mを超え50 $\mu$ m以下の粗粒粉を各々1~20wt%、1~25wt%」を「1 $\mu$ m未満の微粒粉を1~20wt%、1~15 $\mu$ m以下の中粒粉を55~98wt%、15 $\mu$ mを超え50 $\mu$ m以下の粗粒粉を1~25wt%」と補正する。

(3) 同、第11頁6行目から第12頁13行目の「微粒粉と17 $\mu$ mを超え……そして上記粒度に」を「微粒粉を1~20wt%、1~15 $\mu$ mの中粒粉を55~98wt%、15 $\mu$ mを超え50 $\mu$ m以下の粗粒粉を1~25wt%含有するように整粒されて使用される。

平均粒径を3 $\mu$ m以上、特に好ましい粒径を5 $\mu$ m以上とする理由は、水酸化マグネシウムをポリオレフィンに配合添加する際の分散性を高めるためであり、従来の微粒子を用いた時と同等の機械的特性、加工性を保持しながら、表面に比較的大きな粒子が存在するため微粒子品に比較して表面付近の水酸化マグネシウムの表面積が小さくなり、耐酸性、傷付き、折り曲げ白化等が良くなる。このような理由から平均粒径は3 $\mu$ m以上とするが、平均

-2-

## 特許請求の範囲

## 2. 許請求の範囲



(1) ポリオレフィン100重量部に対し、マイクロトラックを用いて測定した平均粒径が3~13 $\mu$ mであり、且つ1 $\mu$ m未満の微粒粉を1~20wt%、1~15 $\mu$ mの中粒粉を55~98wt%、15 $\mu$ mを超え50 $\mu$ m以下の粗粒粉を1~25wt%含有する水酸化マグネシウムを、40~200重量部添加してなる難燃性樹脂組成物。

(2) 反応性化合物を0.5~20重量部添加してなる第1項記載の難燃性樹脂組成物。

-445-

-4-

表-1

実施例															比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4				
樹脂組成	ポリオレフィン	a	85	100	85	85	85	-	-	100	85	85	100	100	100			
	wt%	b	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-			
	反応性化合物重量部	c	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-		
		d	15	-	15	15	15	-	-	-	100	-	-	-	-	-		
		e	6	5	5	-	-	5	5	-	15	15	-	-	-	-		
		f	-	-	-	-	3	-	-	3	-	5	5	5	5	5		
	水酸化マグネシウム	平均粒径 $\mu\text{m}$	6	6	8	6	6	8	8	8	6	0.9	14	8	6	6		
		粒子A wt%	3	3	8	3	3	8	8	3	3	55	2	3	3	3		
		粒子B wt%	90	90	77	90	90	77	77	90	90	45	75	90	90	90		
		粒子C wt%	7	7	15	7	7	15	15	7	7	-	23	7	7	7		
合計の重量部		100	120	100	100	100	120	120	120	80	100	120	220	30	30			
樹脂特性	MFR g/10分	0.15	0.12	0.17	0.55	0.16	0.11	0.14	0.13	0.20	0.17	0.18	0.10	0.44	0.44			
	引張強度 $\text{kgf/cm}^2$	135	125	132	120	132	127	122	121	182	132	98	88	189	189			
	伸び %	800	820	610	590	590	640	600	610	650	640	510	280	750	750			
	融点指数	27.5	28.5	27.5	27.5	27.5	28.0	28.0	28.5	24.5	27.5	26.5	34.0	19.0	19.0			
	腐つき点	800	500	600	500	800	500	500	500	700	300	400	100	800	800			
	耐熱性	O	O	O	Δ	O	O	O	O	O	O	X	Δ	X	O	O		
	体積固有抵抗 $10^{-14}$	7	4	7	7	7	3	8	4	9	4	4	1	9	9	9		

(備考) 粒子A: 粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のもの  
粒子B: 粒径が $1\mu\text{m}$ 以上、 $15\mu\text{m}$ 以下のもの  
粒子C: 粒径が $15\mu\text{m}$ を超え、 $50\mu\text{m}$ 以下のもの

## TRANSLATION FROM JAPANESE

- (19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)  
(11) Japanese Laid-Open Patent Application (Kokai) No. **3-231944**  
(12) Official Gazette for Laid-Open Patent Applications (A)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>:      Classification Symbols:      Internal Office Registration Nos.:

C 08 L    23/00

C 08 K    3/22                      KEC                      7167-4J

            5/00                      KEG                      7167-4J

- (43) Disclosure Date: October 15, 1991  
Request for Examination: Not yet submitted  
Number of Claims: 2  
(Total of 12 pages [in original])
- 

(54) Title of the Invention: **Flame Retardant Resin Composition**

- (21) Application No. 2-27993  
(22) Filing Date: February 7, 1990  
(72) Inventor: Masahiro Harashige  
(72) Inventor: Tsutomu Kawamura  
(72) Inventor: Satoru Kaneko  
(71) Applicant: Nippon Petrochemicals Co., Ltd.  
(74) Agent: Teruo Akimoto, Patent Attorney

## **SPECIFICATION**

[Translator's note: The amendments on pp. 446 - 446 in the original have been incorporated into the translation.]

### **1. [ Title of the Invention ]**

Flame Retardant Resin Composition

### **2. [ Claims ]**

- (1) A flame retardant resin composition, containing, per 100 weight parts polyolefin, 40 to 200 weight parts magnesium hydroxide which has an average particle size of 3 to 13  $\mu\text{m}$  as measured using a MicroTrak<sup>1</sup>, and which contains 1 to 20 wt%  $\leq 1 \mu\text{m}$  fine particles, 55 to 98 wt% 1 - 15  $\mu\text{m}$  medium-size particles, and 1 to 25 wt%  $> 15 \mu\text{m}$ ,  $\leq 50 \mu\text{m}$  coarse particles.
- (2) A flame retardant resin composition as defined in Claim 1, containing 0.5 to 20 weight parts of a reactive compound.

### **3. [ Detailed Description of the Invention ]**

#### **[ Field of Industrial Utilization ]**

The present invention relates to a polyolefin, and particularly to a flame retardant resin composition having a high degree of flame retardance, as well as excellent physical properties and chemical properties.

#### **[ Prior Art ]**

Polyolefins possess excellent physical properties and chemical properties, and for this reason are widely used to produce general-use and industrial films, sheets, pipes, containers, and the like through forming methods such as extrusion molding, injection molding, and rotoforming.

However, polyolefins burn easily, and accordingly several methods have been proposed in the past for rendering them flame retardant. The most common method is to add

---

<sup>1</sup> [Translator's note: Uncertain spelling; apparently a brand name of a particle size analyzer.]

a halogen-based flame retardant, but halogen-based flame retardants have the drawback of emitting toxic gases during burning. Thus, the demand for inorganic flame retardants such as aluminum hydroxide and magnesium hydroxide, which have low toxic gas emission and low smoke emission, as non-toxic flame retardants is increasing (Japanese Laid-Open Patent Applications 51-132245 and 56-136832, Japanese Laid-Open Patent Application 1-234436, and elsewhere).

Conventional commercially available polyolefins have particularly poor receptivity to such inorganic flame retardants, and it is accordingly not possible to add them in large quantities. As a result, it is not possible to achieve a high degree of flame retardance. Also, increasing the added amount of flame retardant has adverse effects on mechanical strength, flexibility, and workability, and in the case of production of cables or similar products, the surfaces become susceptible to damage, rendering them impractical for use.

*[ Problems Which the Invention Is Intended to Solve ]*

The present invention was developed with the foregoing in view, and is intended to provide a polyolefin that is endowed with improved flame retardance while retaining excellent mechanical strength, flexibility, and workability, resistance to damage, and other such properties, and that has wide potential application in electrical wiring, cables, packing, sealing materials, hoses, film, injection molded products, and the like, and in masterbatches.

*[ Means Used to Solve the Aforementioned Problems ]*

The first invention of the present invention is a flame retardant resin composition, containing, per 100 weight parts polyolefin, 40 to 200 weight parts magnesium hydroxide which has an average particle size of 3 to 13  $\mu\text{m}$  as measured using a MicroTrak, and which contains 1 to 20 wt%  $\leq 1 \mu\text{m}$  fine particles, 55 to 98 wt% 1 - 15  $\mu\text{m}$  medium-size particles, and 1 to 25 wt%  $>15 \mu\text{m}$ ,  $\leq 50 \mu\text{m}$  coarse particles. The second invention is a flame retardant resin composition prepared by adding 0.5 to 20 weight parts of a reactive compound to the aforementioned first invention.

The polyolefin used in the present invention can be ultra-low-density polyethylene, low-density polyethylene, linear low-density polyethylene, medium-density polyethylene, high-density polyethylene, olefin rubber, polypropylene, polybutene, or the like; soft polyolefins are preferred due to their superior receptivity to and compatibility with the magnesium hydroxide flame retardant and with other fillers.

The soft polyolefin is preferably one selected from ultra-low-density polyethylene, ethylene-vinyl ester copolymers, copolymers of ethylene and  $\alpha,\beta$ -carboxylic acids or derivatives thereof, ethylene-propylene random copolymer rubber, ethylene-propylene-diene

random copolymer rubber, and other olefin rubbers, propylene-ethylene random copolymers, propylene-butene-1 random copolymers, and other  $\alpha$ -olefin alternating copolymers, and mixtures of these.

The aforementioned ultra-low-density polyethylene (ULDPE) is, for example, an ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer having density of 0.860 - 0.910 g/cm<sup>3</sup> and a maximum peak temperature ( $T_m$ ) of 60°C or higher as measured by differential scanning calorimetry (DSC), and ideally having a boiling *n*-hexane-insoluble fraction of 10 wt% or more. It is polymerized using a catalyst comprising an organic aluminum compound and a solid catalyst component that contains at least titanium and/or vanadium.

This ULDPE is a polyethylene which exhibits properties between those of linear low-density polyethylene and ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubbers. The resin has both the highly crystalline component seen in linear low-density polyethylene and the amorphous component seen in ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer rubber, and thus possesses a good balance between the characteristics of the former (mechanical strength, heat resistance, and the like) and those of the latter (rubber elasticity, low-temperature impact resistance, and the like), and is extremely useful when employed in the present invention.

Examples of said  $\alpha$ -olefin are propylene, butene-1, 4-methylpentene-1, hexene-1, octene-1, decene-1, dodecene-1, and the like.

Examples of said copolymers of ethylene and  $\alpha,\beta$ -carboxylic acids or derivatives thereof are ethylene- $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid copolymers, ethylene- $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid ester copolymers, and metal salts, amides, and imides thereof. The preferred material is a copolymer produced by high-pressure radical polymerization and containing 50 to 99.5 wt% ethylene, 0.5 to 50 wt%  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or ester thereof, and 0 to 49.5 wt% other copolymerizable unsaturated monomer(s).

Specific examples of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids and esters are acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, maleic anhydride, itaconic anhydride, and other unsaturated carboxylic acids; and methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propyl acrylate, propyl methacrylate, isopropyl acrylate, isopropyl methacrylate, *n*-butyl acrylate, *n*-butyl methacrylate, cyclohexyl acrylate, cyclohexyl methacrylate, lauryl acrylate, lauryl methacrylate, stearyl acrylate, stearyl methacrylate, maleic acid monomethyl ester, maleic acid monoethyl ester, maleic acid diethyl ester, fumaric acid monomethyl ester, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, and other unsaturated carboxylic acid esters. Of these, the (meth)acrylic acid alkyl esters are preferred. Ethyl acrylate is particularly favorable.

Metal salts include sodium salts, potassium salts, calcium salts, lithium salts, aluminum salts, magnesium salts, zinc salts, and the like.

Said ethylene-vinyl ester copolymer is a copolymer of a principal component of ethylene prepared by high-pressure radical polymerization with vinyl propionate, vinyl



acetate, vinyl caproate, vinyl caprylate, vinyl laurate, vinyl stearate, vinyl trifluoroacetate, or other vinyl ester monomer. Of these, vinyl acetate is particularly favorable. A copolymer of 50 to 99.5 wt% ethylene, 0.5 to 50 wt% vinyl ester, and 0 to 49.5 wt% other copolymerizable unsaturated monomer(s) is preferred.

Specific examples of such copolymers are ethylene-acrylic acid copolymers, ethylene-methacrylic acid copolymers, ethylene-ethyl acetate copolymers, ethylene-acrylic acid-ethyl acetate copolymers, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-vinyl acetate-ethyl acetate copolymers, ethylene-glycidyl methacrylate copolymers, ethylene-glycidyl methacrylate-ethyl acetate copolymers, and metal salts of these (ionomers). These copolymers may be used in combination.

Ethylene-propylene-diene random copolymer rubber and ethylene-propylene- random copolymer rubber are particularly favorable as the olefin rubber.

These two rubbers have thermoplasticity superior to that of other rubber-like substances, and are readily dispersed by heating and kneading. Additionally, they do not have the characteristic odor of SBR, isoprene rubber, nitrile rubber, and butadiene rubber, and can be procured in pellet form, which facilitates weighing and handling during the blending process; there is a high degree of freedom in selection of the equipment used for composition manufacture, as well as additional advantages in terms of processing.

Diene components which may be used for the aforementioned ethylene-propylene-diene copolymer include ethylidene norbornene, dicyclopentadiene, and 1,4-cyclohexadiene.

The Mooney viscosity ( $ML_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$ ) of the rubber-like substance should be within the range 10 to 100, and preferably ( $ML_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$ ) 20 to 90. If a material with an ( $ML_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$ ) of less than 10 is used, there is virtually no improvement in impact resistance; a material with an ( $ML_{1+4} 100^{\circ}\text{C}$ ) above 100 has poor dispersion in the matrix resin.

The propylene-based or butene-based soft polyolefin is a propylene- $\alpha$ -olefin random copolymer, butene-1- $\alpha$ -olefin random copolymer, or the like prepared using a Ziegler catalyst, and is a low-crystallinity or amorphous polyolefin.

The present invention may additionally include isobutene rubber, butadiene rubber, 1,2-polybutadiene rubber, styrene-butadiene random copolymer rubber, chloroprene rubber, nitrile rubber, styrene-butadiene-styrene block copolymer rubber, styrene-isoprene-styrene block copolymer rubber, and the like.

Magnesium hydroxide is used as the flame retardant in the flame retardant resin composition which pertains to the present invention. As is well known, magnesium hydroxide decomposes into water and magnesium oxide when heated, and the water is released. It is therefore capable of transforming the readily flammable polyolefins into flame retardant materials. For use [in the present invention], this magnesium hydroxide is classified to obtain a material like that indicated by A1 and A2 in Fig. 1, which has an average particle size of 3 to 13  $\mu\text{m}$ , and preferably 5 to 11  $\mu\text{m}$ , as measured using a MicroTrak particle size

analyzer (an instrument developed by Leeds & Northrup, USA), and which contains 1 to 20 wt% fine particles less than 1  $\mu\text{m}$  in size, 55 to 98 wt% 1 - 15  $\mu\text{m}$  medium-size particles, and 1 to 25 wt% coarse particles greater than 15  $\mu\text{m}$  and no more than 50  $\mu\text{m}$  in size. The reason for stipulating the average particle size to be at least 3  $\mu\text{m}$ , and preferably at least 5  $\mu\text{m}$ , is to afford good dispersion when blending the magnesium hydroxide into the polyolefin, and, while retaining mechanical properties and workability on a par with those afforded using conventional fine particles, to improve resistance to acid, scratching, whitening on bending, and the like, an achievement made possible by the fact that large particles are present at the surface so that the surface area of the magnesium hydroxide in proximity to the surface is smaller than with fine particle products. This is the reason for stipulating an average particle size of 3  $\mu\text{m}$  or greater; however, if the average particle size exceeds 13  $\mu\text{m}$ , the fluidity of the resin during forming is impaired, and if a sufficiently extended period of time is not used for the molding process, various defects tend to occur. Thus, in order to manufacture molded articles of desired shape inexpensively and efficiently in accordance with the present invention, the average particle size of magnesium hydroxide should be within the range 3 to 13  $\mu\text{m}$ .

[The magnesium hydroxide] is classified such that aforementioned medium-size particles with an average particle size of around 1 - 15  $\mu\text{m}$  constitutes more than half (55 to 98 wt%), the  $>1$   $\mu\text{m}$  fine particles constitute 1 to 20 wt%, and the  $>15$   $\mu\text{m}$ ,  $\leq 50$   $\mu\text{m}$  coarse particles constitute 1 to 25 wt%. If extremely magnesium hydroxide of extremely coarse particle size is added, the resin composition loses homogeneity and molding properties are impaired, so it is necessary to hold the maximum particle size to no more than 50  $\mu\text{m}$ . The purpose of adding the  $\leq 1$   $\mu\text{m}$  fine particles is to bring about suitable dispersion among the coarser magnesium hydroxide, thereby enhancing the lubricating effect during filling, stirring, and molding, and increasing the total amount that can be added. Magnesium hydroxide classified into the aforementioned particle sizes is added in proportions of 40 to 200 weight parts per 100 weight parts polyolefin. Where the added amount of magnesium hydroxide is less than 40 weight parts, insufficient flame retardance is conferred; in excess of 200 weight parts, even when the particle size has been adjusted, the mechanical strength and elongation of the resin composition suffer and plasticity is lost, resulting in a brittle product.

A specific example of methods for producing magnesium hydroxide having the particle size distribution described above is to mill naturally occurring brucite. Depending on the milling method and milling equipment, this product may assume the aforementioned particle size distribution as-milled; it is also possible to classify the product by sieving it according to the prescribed particle size, or adding material of prescribed particle size.

The magnesium hydroxide used in the present invention is a classified material, and as such it is not necessary to subject it to surface treatment with stearic acid, oleic acid, palmitic acid, or other fatty acids, with metal salts thereof, with paraffin wax, polyethylene

wax, or modified products thereof, or with organic boranes, organic titanates or the like in order to improve compatibility with and dispersion in the polyolefin, or to increase the added amount; however, the concomitant use of the above is permissible.

The reactive compound used in the second invention is selected from the group comprising monomers containing carboxylic acid radicals, carboxylic acid ester radicals, or acid anhydride radicals; epoxy group-containing monomers, hydroxyl group-containing monomers, amino group-containing monomers, multifunctional monomers, alkenyl cyclic imino ether derivatives, unsaturated silane compounds, unsaturated titanate compounds, and the like, and polyolefin resins containing at least one type of functional group selected from among these reactive compounds. Through a graft reaction or coupling reaction with polyolefin and/or magnesium hydroxide, this compound improves the compatibility of the magnesium hydroxide and the polyolefin. It may be added alone or in combination.

Examples of monomers containing carboxylic acid radicals, carboxylic acid ester radicals, and acid anhydride radicals are maleic acid, fumaric acid, citraconic acid, itaconic acid, and other  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids; and acrylic acid, methacrylic acid, buroic<sup>2</sup> acid, crotonic acid, vinylacetic acid, pentenoic acid, and other unsaturated monocarboxylic acids, as well as  $\alpha,\beta$ -unsaturated dicarboxylic acids,  $\alpha,\beta$ -unsaturated monocarboxylic acid esters, and anhydrides thereof.

Examples of epoxy group-containing monomers are glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate, itaconic acid monoglycidyl ester, butenetricarboxylic acid monoglycidyl ester, butenetricarboxylic acid diglycidyl ester, and butenetricarboxylic acid triglycidyl ester; glycidyl esters of  $\alpha$ -chloroallyl, maleic acid, crotonic acid, fumaric acid, or the like; vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, glycidyl oxyethyl vinyl ether, styrene-*p*-glycidyl ester, or other glycidyl ethers; and *p*-glycidylstyrene. Glycidyl methacrylate and allyl glycidyl ether are preferred.

Examples of hydroxyl group-containing monomers are 1-hydroxypropyl (meth)acrylate, 2-hydroxypropyl (meth)acrylate, hydroxyethyl (meth)acrylate [sic], and the like.

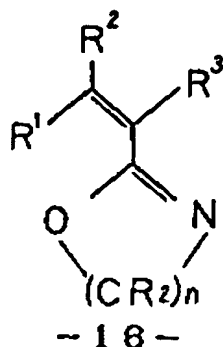
Examples of amino group-containing monomers are dimethylaminoethyl (meth)acrylate and diethylamino (meth)acrylate.

Multifunctional monomers include trimethylolpropane trimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, diethylene glycol dimethacrylate, and other typical multifunctional methacrylate monomers; divinyl benzene, triallyl isocyanurate, diallyl phthalate, vinyl butyrate, and other typical multifunctional vinyl monomers; *N,N'*-*m*-phenylene bismaleimide, *N,N'*-ethylene bismaleimide, and other typical bismaleimides; and *p*-quinonedioxime and other dioximes.

---

<sup>2</sup> [Translator's note: Uncertain spelling; possibly an error for "furoic".]

Alkenyl cyclic imino ether derivatives are compounds having the structural formula given below.



Here,  $n$  is 1, 2, or 3, preferably 2 or 3, and more preferably 3;  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ , and  $R$  are each  $C_1 - C_{12}$  inert alkyl salts [sic] and or hydrogen; the alkyl groups may each have inert substituents. "Inertness" here refers to the fact that the group has no effect on the graft reaction or on reaction product function.  $R$  need not be same. Preferably,  $R^1 = R^2 = H$  or  $R^3 = CH_3$ ,  $R = H$ , i.e., 2-vinyl and/or 2-isopropenyl-2-oxazoline, and 2-vinyl and/or 2-isopropenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxaheptazine<sup>3</sup>. These may be used individually or in combination. Of these, 2-vinyl and/or 2-isopropenyl-2-oxazoline is preferred.

Unsaturated silane compounds include vinyl trimethoxysilane, vinyl triethoxysilane, vinyl triacetylsilane, and vinyl trichlorosilane.

Unsaturated titanate compounds include tetraisopropyl titanate, tetra-*n*-butyl titanate, tetrakis(2-ethylhexoxy)titanate, and titanium lactate ammonium salt.

The polyolefin resin containing at least one type of functional group selected from these reactive compounds can be a polyolefin graft-modified with the reactive compound or a copolymer of the reactive compound and a copolymerizable olefin monomer.

Examples of polyolefins containing an  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or derivative thereof, an alkenyl cyclic imino ether derivative, or the like are graft-modified products prepared using maleic anhydride or other  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acid or derivative thereof or an alkenyl cyclic imino ether derivative as the radical initiator for the polyolefin.

Polyolefins to which these reactive compounds can graft include polyethylene, polypropylene, polybutene, olefin rubbers, the aforementioned ethylene copolymers, and mixtures of these.

There are no particular restrictions regarding the monomer which is copolymerizable with the reactive compound. Examples are ethylene, propylene, butene-1, and other  $\alpha$ -olefins; styrene,  $\alpha$ -methylstyrene, and other olefin-based aromatic compounds; butadiene,

<sup>3</sup> [Translator's note: Uncertain spelling; possible typist's error.]

isoprene, and other olefin-based dienes;  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids and derivatives thereof, and vinyl esters.

The reactive compound(s) can be combined with the entire amount of the aforementioned polyolefin or with a portion thereof and subjected to a preliminary graft reaction or coupling reaction prior addition. Alternatively, it is possible to add it alone and without conducting any prior reaction.

These reactive compounds can be used independently or in combination in amounts of 0.5 to 20 weight parts per 100 weight parts polyolefin (or per 1 to 200 weight parts magnesium hydroxide). In the case of a polyolefin graft-modified with a reactive compound(s) or a copolymer of a reactive compound(s) with a copolymerizable olefin monomer, it is necessary to add 0.5 to 20 weight parts (converted to reactive compound(s)). No effect is achieved with amounts below 5 weight parts, while adding more than 20 weight parts can result in diminished workability and mechanical properties.

In the resin composition which pertains to the present invention, a scratching/whitening prevention agent can be added in amounts such that the composition of the present invention and the qualities of the product are not impaired. The scratching/whitening prevention agents is at least one type selected from the following: (1) mineral oils, waxes, paraffins; (2) higher fatty acids and esters, amides, and metal salts thereof; (3) silicone; (4) polyhydric alcohol partial fatty acid ester, fatty acid alcohol, fatty acid, fatty acid amino [sic], fatty acid amide, alkylphenol or alkylphenol alkylene oxide adducts.

Examples of the aforementioned (1) mineral oils, waxes, paraffins are process oil and other mineral oils; microcrystalline wax, polyethylene wax, and other waxes; and liquid paraffin, natural paraffin, and other paraffins.

Examples of the aforementioned (2) higher fatty acids and esters, amides, and metal salts thereof are erucic acid, oleic acid, stearic acid, palmitic acid, linolenic acid, linoleic acid, sorbitan fatty acid, diglycerol fatty acid, pentaerythritol fatty acid, dipentaerythritol fatty acid, polyoxyethylene fatty acid, and other higher fatty acids; butyl stearate, stearic acid monoglyceride, oleic acid monoglyceride, 1,2-oxystearic acid, polyoxyethylene (5) glycerol monostearate, polyoxyethylene (20) glycerol monostearate, polyoxyethylene (5) glycerol monooleate, and other higher fatty acid esters; erucic acid amide, oleic acid amid, stearic acid amide, ethylenedihydroxystearamide, methylene bisstearamide, ethylene bisstearamide complex amides<sup>4</sup>, and the like. Higher fatty acid metal salts include magnesium stearate, barium stearate, and zinc laurate.

The aforementioned (3) silicone includes silicone oil, silicone oligomers, silicone rubber, silicone resin, and the like. Higher fatty acid-modified silicone oils are preferred.

---

<sup>4</sup> [Translator's note: Possible error for "... bistearamide and other complex amides."]

The aforementioned (4) polyhydric alcohol partial fatty acid ester, fatty acid alcohol, fatty acid, fatty acid amino [sic], fatty acid amide, alkyl phenol, and alkyl naphthol alkylene oxide adducts include the aforementioned fatty acids; sorbitan monostearate, sorbitan monopalmitate, and other sorbitan fatty acid esters; glycerol fatty acid esters, pentaerythritol fatty acid esters, fatty acid amides, and the like to which condensates such as ethylene oxide or propylene oxide have been added. The carbon number of the aforementioned alkylene oxides is favorably 2 to 4. The alkylene oxide addition rate for ethylene oxide is about 1 to 10 moles. These may be added individually or in mixtures. Random blocks may be used as well.

Of the aforementioned scratching/whitening prevention agents, oleic acid amide, stearic acid amide, higher fatty acid amides, and higher fatty acid-modified silicone oils and other silicones are preferred. Higher fatty acid amides in particular are inexpensive and offer an economic advantage.

In the flame retardant resin composition which pertains to the present invention, known conventional inorganic fillers of particulate, flake, needle, spherical, hollow, fiber, or other form can be used. Specific examples are calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium sulfate, calcium silicate, clay, diatomaceous earth, talc, alumina, quartz sand, glass powder, iron oxide, metal powder, antimony trioxide, graphite, silicon carbide, silicon nitride, silica, boron nitride, aluminum nitride, carbon black, and other particulate fillers; mica, glass flake, sericite, pyrophyllite, aluminum flakes and other metal foils, graphite, and other fillers of flake or scale form; pumice and other hollow fillers; and glass fibers, carbon fibers, graphite fibers, whiskers, metal fibers, silicon carbide fibers, asbestos, wollastonite, and other mineral fibers. These fillers are added in amounts of up to about 100 weight parts per 100 weight parts of the composition of the present invention. If the added amount exceeds 100 weight parts, the impact resistance and other mechanical properties of the molded article will be adversely affected.

Depending on the intended application, the composition which pertains to the present invention may optionally contain organic fillers, antioxidants, lubricants, organic or inorganic pigments, ultraviolet inhibitors, dispersants, rust inhibitors, neutralizing agents, plasticizers, nucleating agents, and the like in amounts which do not adversely affect the physical properties of the composition.

When preparing the flame retardant resin composition which pertains to the present invention, the polyolefin, magnesium hydroxide, reactive compound, and, optionally, suitable fillers, organic fillers, antioxidants, etc., are combined, melted and kneaded using an ordinary kneading device such as a Banbury mixer, pressure kneader, kneading extruder, twin-screw extruder, roller, or the like to produce a uniform dispersion, and is then formed using common methods, or used as a masterbatch of the like.

## Practical Examples

Practical examples of the present invention are given below. The invention is not limited to these examples.

### (Sample Preparation Method)

[The ingredients] indicated in the Resin Composition column in Table 1 were dry blended in the indicated mixture proportions. Using a 40 mm extruder, the resins were melted and kneaded at a resin temperature of 20°C, a residence time of 3 min, and an extrusion rate of 15 kg/hr, and pelletized. [The pellets] were compression molded at 180°C, 50 kg/cm<sup>2</sup> pressure to produce test specimens 1 mm thick.

In Table 1, "polyolefin a" represents ethylene ethyl acrylate (Grade A1150, manufactured by Nippon Petrochemicals Co.), "polyolefin b" represents ethylene vinyl acetate (Grade V260, manufactured by Nippon Petrochemicals Co.), "polyolefin c" represents low-density polyethylene (Grade W2000, manufactured by Nippon Petrochemicals Co.), "polyolefin d" represents linear low-density polyethylene (Grade AM1710, manufactured by Nippon Petrochemicals Co.), "reactive compound e" represents N polymer (Grade 6100M, manufactured by Nippon Petrochemicals Co.), and "reactive compound f" represents oxazoline.

### [Test Method ]

#### Tensile strength and elongation

Using a test piece punched out from a specimen 1 mm thick with a no. 3 dumbbell, measured at a pulling speed of 200 mm/min using a Tensilon.

#### Oxygen index

Measured in accordance with JIS K7201.

#### Scratch point

A 30 × 150 mm test piece was prepared from a specimen 1 mm thick. A sapphire needle (R = 0.5 mm) was placed vertically against the sample surface and slid along the sample at a speed of 2000 mm/min. The load (g) at which the sample scratched to white was designated as the scratch point.

#### Acid resistance

A test piece punched out from a specimen 1 mm thick with a no. 3 dumbbell was immersed for 10 minutes in 50°C HCL aqueous solution. The decrease in weight was then measured; a decrease of less than 10% was assigned an "O", 10 to 20% a "Δ", and 20% or more an "×".

#### Volume resistivity

Measured in accordance with JIS K6273.

**[ Test Results ]**

Test results are presented in Table 1.

[legends]

vertical labels for Table 1

Resin composition

Resin properties



Table 1

		Practical Examples											Comparative Examples			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2				
Polyolefin wt%	a	85	100	85	85	85	—	—	100	85	85	100	100	100		
	b	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—		
	c	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—		
	d	15	—	15	15	15	—	—	—	15	15	—	—	—		
	e	5	5	5	—	—	5	5	—	5	5	5	5	5		
	f	—	—	—	—	3	—	—	3	—	—	—	—	—		
Reactive compound weight parts	Size $\mu\text{m}$	6	6	8	6	6	8	8	6	6	0.9	14	6	6		
	Particle A wt%	3	3	8	3	3	8	8	3	3	55	2	3	3		
	Particle B wt%	90	90	77	90	90	77	77	90	90	45	75	90	90		
	Particle C wt%	7	7	15	7	7	15	15	7	7	—	23	7	7		
Magnesium hydroxide	Total wt. parts	100	120	100	100	100	120	120	120	60	100	120	220	30		
	MFR g/10 min	0.15	0.12	0.17	0.55	0.16	0.11	0.14	0.13	0.20	0.17	0.18	0.10	0.44		
	Tensile strength $\text{kgf/cm}^2$	135	125	132	120	132	127	122	121	162	132	98	86	189		
	Elongation %	600	620	610	590	590	640	600	610	650	640	510	280	750		
	Oxygen index	27.5	28.5	27.5	27.5	27.5	29.0	28.0	28.5	24.5	27.5	26.5	34.0	19.0		
	Scratch point g	600	500	600	500	600	500	500	500	700	300	400	100	900		
	Acid resistance	O	O	O	$\Delta$	O	O	O	O	O	$\times$	$\Delta$	$\times$	O		
	Vol. resistivity $\Omega\text{-cm}\times 10^{14}$	7	4	7	7	7	3	8	4	9	4	4	1	9		

(Remarks) Particle A: < 1  $\mu\text{m}$  particle sizeParticle B:  $\geq 1 \mu\text{m}$ ,  $\leq 15 \mu\text{m}$  particle sizeParticle C: > 15  $\mu\text{m}$ ,  $\leq 50 \mu\text{m}$  particle size

## **[ Merits of the Invention ]**

Since the fine magnesium hydroxide particles are adequately dispersed among the coarser particles, mechanical strength, flexibility, and workability equal to that of conventional flame retardant resin compositions are retained, while scratch resistance and acid resistance are improved relative to conventional flame retardant resin compositions. This is attributed to the coarser magnesium hydroxide particles protruding from the surface, thereby protecting the polyolefin of the substrate.

The flame retardant resin composition of the present invention is also excellent in terms of electrical properties, and thus can be used in crosslinked or uncrosslinked form as an electrical insulating material for electrical wiring, cables, and the like, and for exterior sheathing and other an electrical materials. The invention is particularly suitable for use in cables in various power plants in which the corrosive gas emissions are regulated, such as nuclear power research facilities; in cables for use in chemical, steel, and petroleum plants; and in areas where a high degree of flame retardance is required, such as in heat resistant electrical wiring and household wiring.

The classified magnesium hydroxide used in the present invention can be obtained by milling naturally occurring brucite, and does not require special surface treatment with aniline surfactants, coupling agents, or the like. Costs are thus lower than with magnesium hydroxide of fine particles manufactured by conventional synthesis methods.

The ability to produce at low cost a resin composition having the excellent flame retardance and thermoplastic properties described above meets today's needs. [The composition] in films, can be used for sheets, pipes, and other extrusion molded products or for masterbatching, and has potential application in panels, packaging materials, electrical/electronic components, automobile components, household furnishings, household products, and the like in a wide variety of fields including fibers, electrical, electronics, automobiles, ships, airplanes, construction, and civil engineering.

## **4. [ Brief Description of the Figures ]**

Fig. 1 is an illustrative diagram showing the magnesium hydroxide particle size distribution.

Fig. 1

